

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juli 2003 (03.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/053848 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14383

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2002 (17.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 63 697.0 21. Dezember 2001 (21.12.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim/Ruhr (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOGDANOVIC, Borislav [DE/DE]; Billrothstrasse 6, 45470 Mülheim/Ruhr (DE). FELDERHOFF, Michael [DE/DE]; Sedan-Strasse 33, 45138 Essen (DE). KASKEL, Stefan [DE/DE]; Prinzess-Luise-Strasse 123, 45470 Mülheim/Ruhr (DE). POMMERIN, Andre [DE/DE]; Hermann-Albertz-Strasse 210, 46045 Oberhausen (DE). SCHLICHTE, Klaus [DE/DE]; Höhenweg 7, 45470 Mülheim/Ruhr (DE). SCHÜTH, Ferdi [DE/DE]; Bunsenstrasse 12, 45470 Mülheim/Ruhr (DE).

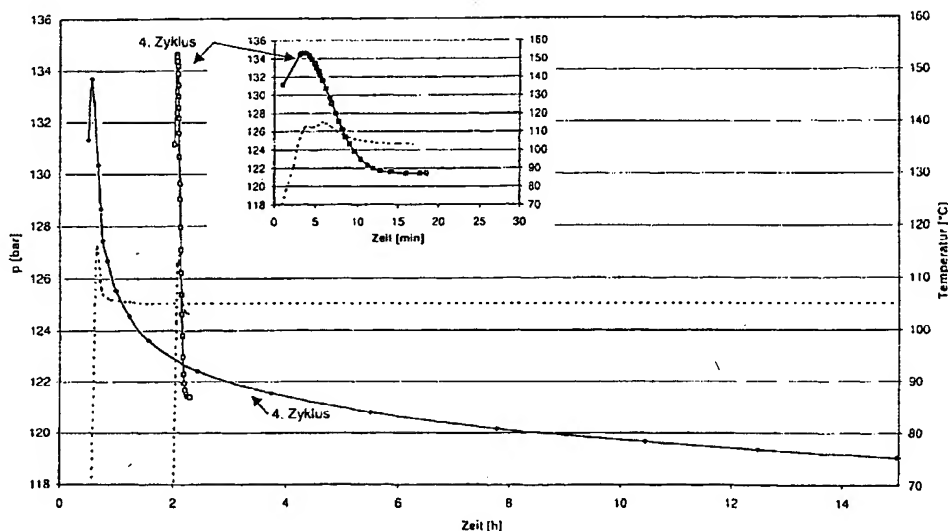
(74) Anwälte: VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus am Dom, 50667 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: REVERSIBLE STORAGE OF HYDROGEN USING DOPED ALKALI METAL ALUMINUM HYDRIDES

(54) Bezeichnung: REVERSIBLE SPEICHERUNG VON WASSERSTOFF MIT HILFE VON DOTIERTEN ALKALIMETALLALUMINIUMHYDRIDEN



Vergleich der Hydriergeschwindigkeiten von Ti-Fe (—○—) und Ti-dotiertem (---○---) (dehydriertem) NaAlH₄ (Beispiele 3, 3a); ----, Temperatur im Innern der Probe.

(57) Abstract: The invention relates to improved materials for reversibly storing hydrogen using alkali metal aluminum hydrides (alkali metal alanates) or mixtures of aluminum metal with alkali metal (hydride)s by doping these materials with catalysts having a high degree of dispersion or a large specific surface.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/053848 A1



KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Verbesserte Materialien zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff mit Hilfe von Alkalimetallaluminiumhydriden (Alkalimetallalanaten) oder von Gemischen von Aluminiummetall mit Alkalimetall(hydrid)en durch Dotierung dieser Materialien mit Katalysatoren von hohem Verteilungsgrad oder großer spezifischer Oberfläche.

Reversible Speicherung von Wasserstoff mit Hilfe von dotierten Alkalimetallaluminiumhydriden

Bei der vorliegenden Erfindung handelt es sich um verbesserte Materialien zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff mit Hilfe von Alkalimetallaluminiumhydriden (Alkalimetallalanaten) oder von Gemischen von Aluminiummetall mit Alkalimetall(hydrid)en durch Dotierung dieser Materialien mit Katalysatoren von hohem Verteilungsgrad oder großer spezifischer Oberfläche.

Nach der Patentanmeldung der Studiengesellschaft Kohle mbH (SGK) PCT/WO 97/03919 ist ein Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff bekannt, das als Speichermaterialien die Alkalimetallalanate der allgemeinen Formel $M^1_{p(1-x)}M^2_{px}AlH_{3+p}$ $M^1 = Na, K.; M^2 = Li, K.; 0 \leq x \leq 0.8; 0 \leq p \leq 3$ verwendet. Zur Verbesserung der Hydrier-/Dehydrierkinetik werden die Alkalimetallalanate mit Übergangsmetall- sowie Seltenerdmetallverbindungen oder ihren Kombinationen in katalytischen Mengen dotiert. Besondere Verwendung finden die Alanate $NaAlH_4$, Na_3AlH_6 und Na_2LiAlH_6 .

Weiterhin ist ein Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff der SGK, PCT/EP01/02363 bekannt, wonach Gemische von Aluminiummetall mit Alkalimetallen und/oder Alkalimetallhydriden und Übergangsmetall- und/oder Seltenerdmetallkatalysatoren als Wasserstoffspeichermaterialien verwendet werden (die sog. „Direktsynthese von Ti-dotierten Alkalimetallalanaten“, B. Bogdanović, M. Schwickardi, *Appl. Phys. A* (2001) 221).

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die Eigenschaften der genannten Stoffe als Wasserstoffspeichermaterialien noch wesentlich verbessert werden können, wenn die zur Dotierung eingesetzten Katalysatoren, nämlich Übergangsmetalle der Gruppen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, oder Legierungen oder Mischungen dieser Metalle untereinander oder mit Aluminium, oder Verbindungen dieser Metalle in Form sehr kleiner Partikel mit hohem Verteilungsgrad (z. B. Partikelgrö-

Ben ca. 0.5 bis 1000 nm) oder großen spezifischen Oberflächen (z. B. 50 bis 1000 m²/g) eingesetzt werden. Die Verbesserungen der Speichereigenschaften beziehen sich auf

- Erhöhung der reversiblen Wasserstoffspeicherkapazitäten bis nahe an die theoretische Speicherkapazitätsgrenze des NaAlH₄ (5.5 Gew. % H₂, Gl. 1);
- eine vielfache Beschleunigung der Wasserstoffbe- und -entladungsprozesse;
- Aufrechterhaltung der Zyklenstabilität.

Die genannten Eigenschaften sind für die voraussehbaren Anwendungen dieser Materialien, wie z.B. als Wasserstoffspeicher für die Versorgung der Brennstoffzellen mit Wasserstoff, von ausschlaggebender Bedeutung.

Insbesondere haben sich Titan, Eisen, Kobalt und Nickel als geeignete Übergangsmetalle herausgestellt, beispielsweise in Form von Titan-, Titan-Eisen- und Titan-Aluminium-Katalysatoren. Die Metalle Titan, Eisen und Aluminium können dabei in elementarer Form, in Form von Ti-Fe- oder Ti-Al-Legierungen, oder in Form ihrer Verbindungen zur Dotierung eingesetzt werden. Als geeignete Metallverbindungen zu diesem Zweck gelten beispielsweise Hydride, Carbide, Nitride, Oxide, Fluoride und Alkoholate von Titan, Eisen und Aluminium. Zur Dotierung eignen sich z. B. Titannitrid mit einer spezifischen Oberfläche von 50 bis 200 m²/g oder Titan oder Titan-Eisen-Nanopartikel. Der hohe Verteilungsgrad bzw. die große spezifische Oberfläche der Dotierungsmittel kann insbesondere erreicht werden durch:

- Anwendung der Darstellungsmethoden für Dotierungsmittel, die zu Dotierungsmitteln in feinstverteilter Form führen;
- Vermahlen des Dotierungsmittels, alleine oder zusammen mit den zu dotierenden Alkalimetallalanaten oder Natriumhydrid-Aluminium Gemischen; dadurch wird eine besonders innige Durchdringung des Speichermaterials mit dem Dotierungsmittel erzielt;

- Vermahlen von Natriumhydrid-Aluminium-Gemischen mit dem Dotierungsmittel in Gegenwart von Wasserstoff;
- Kombination der genannten Methoden.

In den Speichermaterialien liegen Alkalimetall und Aluminium vorzugsweise in einem Molverhältnis von 3,5:1 bis 1:1,5 vor, die zur Dotierung verwendeten Katalysatoren in Mengen von 0.2 bis 10 mol % bezogen auf die Alkalialanate, besonders bevorzugt in Mengen von 1 bis 5 mol %. Ein Überschuss an Aluminium bezogen auf Formel I wirkt sich vorteilhaft aus.

Mit Hilfe der neuen Speichermaterialien lässt sich die Hydrierung bei Drücken zwischen 0.5 und 15 MPascal (5 und 150 bar) und bei Temperaturen zwischen 20 und 200°C, die Dehydrierung bei Temperaturen zwischen 20 und 250 °C durchführen.

Zur Verdeutlichung der Erfindung seien folgende Beispiele genannt:

Natriumalanat (Beispiel 1a) dotiert durch Vermahlen mit dem herkömmlichen, technischen Titannitrid (TiN) mit einer spezifischen Oberfläche von 2 m²/g liefert nach einem Dehydrier-Rehydrierzyklus nur noch 0.5 Gew. % Wasserstoff. Wird hingegen (Beispiel 1) Natriumalanat in gleicher Weise mit einem Titannitrid, das eine spezifische Oberfläche von 150 m²/g und eine Korngröße im Nanometerbereich (laut TEM) aufweist, vermahlen, so erhält man ein Speichermaterial, das in einem Zyklentest (Tabelle 1) eine reversible Speicherkapazität von bis 5 Gew. % H₂ aufweist. Vergleichbar hohe reversible Wasserstoffspeicherkapazitäten (4.9 Gew. %, Beispiel 2) zeigt außerdem auch NaAlH₄, das mit kolloidalen Titan-Nanopartikeln (H. Bönnemann et al., *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12090) dotiert ist.

Tabelle 1.

Zyklentest durchgeführt an einer 2.0 g Probe des NaAlH_4 , dotiert durch Vermahlen (3 h) mit 2 mol % TiN mit großer spezifischer Oberfläche (Beispiel 1)

Zyklus	Hydrier-Nr. (°C/bar)	Dehydrierung ^{b)} bedingungen ^{a)} [°C]	Gew. % H_2
1	—	120/180	5.4
2	A(104/140-115)	120/180	5.0
3	A(104/140-115)	120/180	5.0
4	B(170/136-122)	120/180	5.1
5	B(170/136-122)	120/180	5.0
6	B(170/136-122)	80/120/150	4.7
7	B(170/136-122)	120	3.3
8	C(120/49-37)	120	2.7
9	C(100/49-37)	120	2.7
10	C(80/49-39)	120/180	4.0
11	B(170/136-122)	120/180	5.0
12	C(120/49-37)	120/180	3.1
13	C(100/49-35)	120/180	3.5
14	C(80/49-38)	120/180	2.4
15	B(170/132-117)	120/180	4.9
16	B(170/132-117)	120/180	4.9
17	B(170/132-117)	120/180	5.0

^{a)} Die Probe wird bei 60 °C mit 134 (A), 130 (B) bzw. 49 (C) bar H_2 beaufschlagt und mit 20 °C/min auf die angegebene Temperatur aufgeheizt. Die Wasserstoffaufnahme beginnt bereits während der Aufheizphase.

^{b)} Bei Normaldruck; Aufheizgeschwindigkeit: 4 °C/min.

Weiterhin wurde überraschenderweise gefunden, dass sich die Geschwindigkeit der Wasserstoffbe- und -entladung der reversiblen Alanat-Systeme um ein Vielfaches steigern läßt, indem man sie mit feinverteilten Titan-Eisen-Katalysatoren anstelle eben solcher Titan-Katalysatoren dotiert. So z.B. benötigt die Hydrierung

des mit 2 mol % Titantrabutylat ($\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$) vermahlenen, dehydrierten Natriumalanats bei 115-105 °C/134-118 bar (Beispiel 3a, Fig. 2) ~ 15 h. Wird jedoch (Beispiel 3) Natriumalanat in gleicher Weise mit 2 mol % $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ und 2 mol % *Eisenethylat* ($\text{Fe}(\text{OEt})_2$) dotiert ("Ti-Fe-Kombination"), so ist die Hydrierung unter den gleichen Bedingungen (Fig. 2) nach ~ 15 min. beendet. Die Hydrierzeit wird damit um einen Faktor > 60 verkürzt.

Ein wichtiges Kriterium für die technische Anwendbarkeit von Metallhydriden als Wasserstoffspeichermaterialien ist der für die Beladung eines Metallhydrid-Wasserstoffspeichers mit Wasserstoff notwendige Wasserstoffdruck. Die Reduzierung des Wasserstoffbeladungsdruckes führt in vielerlei Hinsicht zur Verbesserung der technischen Eigenschaften eines Metallhydrid-Wasserstoffspeichers:

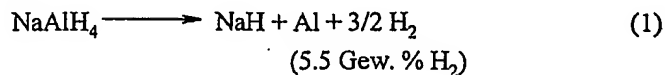
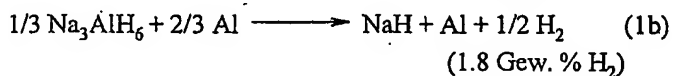
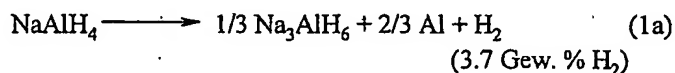
- die Reduzierung des Wasserstoffbeladungsdruckes erhöht in erheblichem Maße die Sicherheit im Umgang mit Wasserstoff;
- sie führt zur Senkung der notwendigen Wandstärke des Materials für die Wasserstoffbehälter und damit auch zur Senkung der Material- und Produktionskosten solcher Behälter;
- die Senkung des Gewichtes des Wasserstoffbehälters läuft auf eine Erhöhung der gewichtsbezogenen Wasserstoffspeicherkapazität des Wasserstoffspeichers hinaus, was im Falle von wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen die Reichweite der Fahrzeuge erhöht.
- Die Reduzierung des Wasserstoffbeladungsdruckes führt auch zur Energieeinsparung bei der Beladung des Metallhydrid-Wasserstoffspeichers mit Wasserstoff.

Wie anhand eines Zyklentests, durchgeführt am Ti-Fe-dotierten NaAlH_4 (Beispiel 3, Tabelle 4), gezeigt wird, kann bei diesem erfindungsgemäßen Material der Wasserstoffbeladungsdruck von z.B. 13.6 - 13.1 MPascal (136-131 bar) (Zyklus

6) bis auf 5.7 - 4.4 MPascal (57-44 bar) (Zyklus 17) ohne erhebliche Einbuße an Speicherkapazität herabgesetzt werden.

Zu den maßgebenden Kriterien zur Beurteilung der Eignung von Metallhydriden zu Wasserstoffspeicherzwecken gehört auch die Höhe der Wasserstoffdesorptionstemperatur. Dies gilt insbesondere für diejenigen Anwendungen, bei denen die Abwärme des wasserstoffverbrauchenden Aggregats (Otto-Motor, Brennstoffzelle) zur Desorption des Wasserstoffs aus dem Hydrid genutzt werden soll. Im allgemeinen ist eine möglichst tiefe Wasserstoffdesorptionstemperatur, gleichzeitig mit einer möglichst hohen Desorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs erwünscht.

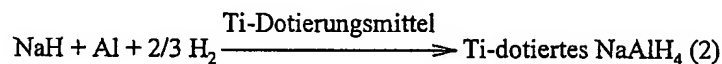
Die Wasserstoffdesorption des dotierten Natriumalanats vollzieht sich in zwei Stufen (Gl. 1a und b), die sich durch ihre deutlich verschiedenen Desorptionstemperaturen voneinander unterscheiden. Bei der tieferen Desorptionstemperatur (Gl. 1a) werden maximal 3.7 und bei den höheren (Gl. 1b) maximal 1.8 Gew. % H₂ abgegeben.



Wie das Beispiel 3a (Fig. 2) zeigt, ist die Wasserstoffdesorption des Ti-dotierten Alanats bei Normaldruck bis zur ersten Stufe (Gl. 1a) bei $\geq 80-85^\circ\text{C}$ und bis zur zweiten (Gl. 1b) bei $\geq 130-150^\circ\text{C}$ möglich. Dies zeichnet die Ti-dotierten Alanat-Systeme als reversible Wasserstoffspeichermaterialien von den reversiblen Leichtmetallhydriden auf Mg-Basis aus, deren Wasserstoffdesorptionstemperaturen bei Normaldruck oberhalb von $250-300^\circ\text{C}$ liegen.

Es wurde weiterhin gefunden, dass sich bei Desorptionstemperaturen von ≥ 80 bzw. ≥ 130 °C die Desorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs erheblich erhöhen und damit die Desorptionzeit verkürzen läßt, indem man das NaAlH_4 gemäß der vorliegenden Erfindung mit Ti-Fe-Kombinationen, anstatt alleine mit Ti dotiert. So z.B. (Beispiel 3a, Fig. 2) benötigt die Dehydrierung des durch Vermahlen mit $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ (2 mol %) dotierten NaAlH_4 bei 80-82 bzw. 150-152 °C insgesamt 12½ h. Wird dagegen NaAlH_4 (Beispiel 3, Fig. 2) in gleicher Weise mit einer Kombination von jeweils 2 mol % $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ und $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ dotiert, so ist die Dehydrierung in der ersten Stufe (84-86 °C) nach ~1 h und in der zweiten Stufe (150-152 °C) nach 15-20 min beendet.

Bei der Direktsynthese von Ti-dotierten Natriumalanaten (S. 1) werden nach Gl. 2 Natriumhydrid-Aluminiumpulver-Gemische in Gegenwart des Dotierungsmittels mit Wasserstoff umgesetzt.



Wie das Beispiel 4 zeigt, werden bei dem Einsatz der Titanmetall-Nanopartikel als Dotierungsmittel bei der Direktsynthese bereits nach 2 Zyklen reversible Wasserstoffspeicherkapazitäten von 4.6 % H_2 erreicht, was in Bezug auf das bisherige Verfahren (SGK, PCT/EP01/02363) eine erhebliche Verbesserung bedeutet. Sowohl bei dem Einsatz von dotierten Natriumalanaten als reversible Wasserstoffspeicher, als auch von solchen, die durch Direktsynthese erhalten worden sind, kann Aluminium gegebenenfalls in überschüssigen oder unterschüssigen Mengen bezogen auf Gl. 1 bzw. 2 eingesetzt werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein. Sämtliche Versuche mit luftempfindlichen Stoffen wurden in einer Schutzatmosphäre, z.B. Argon durchgeführt.

Beispiel 1 (NaAlH_4 dotiert mit Titanitrid mit großer spezifischer Oberfläche als reversibler Wasserstoffspeicher)

Zur Darstellung des Titanitrids (TiN) mit großer spezifischer Oberfläche wurde folgendes Verfahren angewendet: 27.0 g (15.6 ml, 0.14 mol) TiCl_4 ; (Aldrich 99.9 %) wurden in 700 ml Pentan gelöst und zu der Lösung bei Raumtemperatur (RT) ein Gemisch von 35 ml (0.43 mol) THF und 60 ml Pentan unter Rühren zuge- tropft. Nach 5-stündigem Rühren bei RT wurde der gelbe Niederschlag filtriert, 2 mol mit je 50 ml Pentan gewaschen und im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Man erhielt 45.5 g (96 %) $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ als zitronengelben Feststoff. 2.46 g davon wurden in einer Glovebox in einem Porzellanschiffchen eingewogen und in einem Quarzrohr, das sich in einem Rohrofen befand, im NH_3 -Strom (20-25 ml/min) mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 700°C aufgeheizt und 1 h bei dieser Temperatur im NH_3 -Strom gehalten. Das weiße NH_4Cl -Sublimat wurde in einer Kühlfalle aufgefangen. Man ließ das Quarzrohr im NH_3 -Strom auf 120°C abkühlen, anschließend wurde das Rohr 5 min mit Argon gespült und die Apparatur auf RT abgekühlt. Das TiN im Quarzrohr wurde bei 10^{-3} mbar getrocknet und in der Glovebox in ein Schlenk- Gefäß umgefüllt. Man erhielt 0.34 g TiN als lockeres, schwarzes Pulver. Elementaranalyse: Ti 60.13, N 13.76, C 12.86, H 1.24, Cl < 1%. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode an einer 0.17 g Probe des TiN ergab $152.4 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Isothermenform weist auf das Vorliegen von Nanopartikeln hin. Im XRD (als Film) wurden 3 breite Reflexe gefunden, die dem TiN zuzuord- nen sind. Die Breite der Reflexe deutet auf Partikelgröße im Nanometerbereich hin.

4.00 g (74.1 mmol) des gemäß Lit. *J Alloys Comp.* 302,(2000) 36 durch Kristalli- sation gereinigten NaAlH_4 und 0.092 g (1.48 mmol; 1.6 mol % bez. auf NaAlH_4) des TiN wurden in einer Glove-Box miteinander verrührt und zur Dotierung wäh- rend 3 h mit Hilfe einer Spex-Schwingmühle vermahlen (Mahlbecher aus Stahl, 61 ml; 2 Stahlkugeln von je 8.4 g und 13 mm Durchmesser). Eine Probe (2.00 g)

des auf diese Weise mit TiN dotierten NaAlH_4 wurde einem 17 Zyklen dauerndem Dehydrier-/Rehydriertest unterworfen, wobei die Zyklisierungsbedingungen variiert wurden. Für den Zyklentest wurde die Apparatur, beschrieben und abgebildet in *J. Alloys Comp.* 253-254 (1997) 1, verwendet (Autoklavenvolumen: ~ 40 ml). Die Ergebnisse des Zyklentests sind in der Tabelle 1 enthalten. Wie der Tabelle 1 zu entnehmen ist, werden unter den Hydrierbedingungen A bzw. B (Zyklen Nr. 2-6, 11, 15-17) reversible Wasserstoffspeicherkapazitäten von 4.9 – 5.0 Gew. % (91-93 % d. Th.) erzielt. In dem Zyklus Nr. 7 wurde, durch Einhalten der Desorptionstemperatur bei 120 °C, die Dehydrierung nur bis zur ersten Dissoziationsstufe (Gl. 1a) durchgeführt; dabei lieferte die Probe 3.3 Gew. % Wasserstoff (89 % d. Th.).

Beispiel 1a (Vergleichsbeispiel)

In einem Vergleichsbeispiel wird NaAlH_4 in gleicher Weise wie in Beispiel 1, jedoch mit 2 mol % eines kommerziellen TiN (Fa. Aldrich, spez. Oberfläche 2 m^2/g) dotiert. Bei der ersten Thermolyse (bis 180 °C) wurden 4.3 Gew. % H_2 desorbiert. Nach der Rehydrierung (100 °C/100 bar/12 h) lieferte die Probe bei Dehydrierung bei 180 °C innerhalb von 3 h lediglich 0.5 Gew. % H_2 .

Beispiel 2 (NaAlH_4 dotiert mit Ti-Nanopartikeln als reversiblen Wasserstoffspeicher)

1.0 g (18.5 mmol) des durch Kristallisation (vgl. Beispiel 1) gereinigten NaAlH_4 und 44 mg des in Form von Nanopartikeln (≤ 0.8 nm) dargestellten kolloidalen Titans $\text{Ti}^0 \cdot 0.5$ THF (H. Bönemann et al., *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12090; die Probe enthält ca. 40 Gew. % Ti, entsprechend ~ 2 mol % Ti bezogen auf NaAlH_4 , Rest Tetrahydrofuran, KBr) wurden in einer Glove-Box miteinander verrührt und anschließend während 3 h mit Hilfe einer Spex-Schwingmühle (vgl. Beispiel 1) vermahlen. Eine Probe (~ 1 g) des mit Ti-Nanopartikeln vermahlenen NaAlH_4 wurde einem Zyklentest (Tabelle 2) unterzogen.

Tabelle 2

Zyklus	Hydrierung	Dehydrierung[°C] ^{a)}	Gew. % H ₂
1	—	120/180	5.25
2	100°C/100-125bar/12h ^{b)}	120/180	4.9
3	100°C/100-125bar/12h ^{b)}	120/180	4.9
4	100°C/100-125bar/12h ^{b)}	120/180	4.9

^{a)} Bei Temperaturen von 120 und anschließend 180 °C (Aufheizgeschwindigkeit 4 °C/min) erfolgt bei Normaldruck die Dehydrierung bis zu der 1. und der 2. Dissoziationsstufe des Ti-dotierten NaAlH₄. Die Dehydrierung in der 1. Dissoziationsstufe war nach ~1 h und in der 2. nach ~ ½ h abgeschlossen.

^{b)} Die Probe in einem 200 ml Autoklaven wird bei Raumtemperatur mit 100 bar Wasserstoff beaufschlagt, und anschließend wird der Autoklav 12 h bei 100 °C gehalten.

Beispiel 2a (Vergleichsbeispiel)

Der Versuch wurde analog Beispiel 2 durchgeführt, wobei käufliches Titanpulver (325 mesh) zur Dotierung des NaAlH₄ eingesetzt wurde. Bei der ersten Dehydrierung lieferte eine Probe (~1.1 g) innerhalb von 8 h bei 160 °C 3.6 Gew. % H₂.

Beispiel 3 (NaAlH₄ dotiert durch Vermahlen mit jeweils 2 mol % Ti(OBuⁿ)₄ und Fe(OEt)₂ als reversibler Wasserstoffspeicher)

Vorsicht: Das mit Ti(OBuⁿ)₄ und Fe(OEt)₂ dotierte NaAlH₄ im gemahlten Zustand kann sich bei Luftzutritt explosionsartig zersetzen. Beim Umgang mit diesem Material ist daher Vorsicht geboten!

1.50 g (27.8 mmol) des gereinigten (vgl. Beispiel 1) NaAlH_4 und 81 mg (0.56 mmol) $\text{Fe}(\text{OEt})_2$ (dargestellt nach *Liebigs Ann. Chem.* (1975) 672) wurden in einer Glove Box in einem 10 ml Mahlbecher aus Stahl eingewogen, miteinander verrührt und daraufhin aus einer Nadelspritze mit 0.2 ml (0.56 mmol) $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ versetzt. Das Mahlgefäß wurde mit 2 Stahlkugeln (6.97 g, 12 mm Durchmesser) versehen und anschließend wurde das Gemisch 3 h bei 30 s^{-1} in einer Schwingmühle (Fa. Retsch, MM 200, Haan, Deutschland) vermahlen. Nach Beendigung des Mahlvorgangs war das Mahlgefäß heiß und das ursprünglich farblose Gemisch dunkelbraun.

Die Darstellung des Ti-Fe-dotierten NaAlH_4 wurde, ausgehend von 1.70 g NaAlH_4 , in gleicher Weise wie oben beschrieben wiederholt. Eine gemischte Probe (1.72 g) des Ti-Fe-dotierten Alanats aus den beiden Ansätzen wurde einem 17 Zyklen dauernden Zyklentest (vgl. Beispiel 1) unterzogen. Tabelle 3 enthält die Daten über den durchgeführten Zyklentest. Ein Vergleich der Hydriergeschwindigkeiten des Ti-Fe-dotierten NaAlH_4 mit einer entsprechenden Ti-dotierten Probe (Beispiel 3a) bei $104^\circ\text{C}/134\text{-}135 \text{ bar}$ ist in Fig. 1 gegeben.

Tabelle 3

Zyklentest durchgeführt an einer 1.72 g Probe des NaAlH_4 , dotiert durch Vermahlen (3 h) mit jeweils 2 mol % $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ und $\text{Fe}(\text{OEt})_2$ (Beispiel 3)

Zyklus	Hydrierung ^{a)}	Dehydrierung ^{b)}	H_2 [Gew. %]
Nr.	(°C/bar)	[°C]	1./1.+2. Stufe
1	—	80/150	2.6/4.3
2	A(104/135-119)	80/150	2.3/3.8
3	A(104/135-120)	80/150	2.2/3.7
4	A(104/135-120)	30/80/150	/3.2
5	B(150/135-128)	80/140	2.0/3.5
6	B(160/136-131)	80/130	2.0/3.3
7	C(120/48-43)	80/130	/1.6
8	C(120/n. b. ^{c)}	120/180	
9	C(120/48-43)	120/180	~ 0/1.6
10	C(120/48-43)	120/180	~ 0/1.5
11	B(160/138-135)	120/180	1.8/3.3
12	C(120/49-42)	120/180	0.3/1.8
13	C(100/49-42)	120/180	~ 0/1.4
14	C(100/49-42)	120/180	~ 0/1.4
15	(100/73-59) ^{d)}	120/180	1.5/3.0
16	(100/62-49) ^{e)}	120/180	1.5/2.9
17	(100/57-44) ^{f)}	120/180	1.6/3.1

^{a)} Die Probe wird bei 60 °C mit 134 (A), 130 (B) bzw. 49 (C) bar H_2 beaufschlagt und mit 20 °C/min auf die angegebene Temperatur aufgeheizt. Die Wasserstoffaufnahme beginnt bereits während der Aufheizphase.

^{b)} Bei Normaldruck; Aufheizgeschwindigkeit: 4 °C/min.

^{c)} Nicht bestimmt.

^{d)} Vordruck: 70 bar bei 60 °C.

^{e)} Vordruck : 60 bar bei 60 °C.

^{f)} Vordruck: 55 bar bei 60 °C.

Eine Probe von 0.8 g des Ti-Fe-dotierten Alanats aus dem ersten Ansatz wurde 3 Dehydrier-Rehydrier-Zyklen (Tabelle 4 und Fig. 2) unterzogen. Dabei wurde bei Dehydrierungen die Temperatur zuerst auf 84-86 und anschließend auf 150-152 °C angehoben, um die Dehydrierung bis zur ersten (Gl. 1a) und zweiten (Gl. 1b) Dissoziationsstufe herbeizuführen. Nach jeder Dehydrierung wurde die Probe bei 100 °C/10 MPascal (100 bar)/12 h rehydriert. Wie die Fig. 2 zeigt, verlaufen die Dehydrierungen in der 1. und der 2. Stufe mit nahezu konstanten Geschwindigkeiten; dabei ist die 2. Dehydrierung schneller als die 1. und gleich schnell wie die 3. Dehydrierung. In den Zyklen 2 und 3 ist die Dehydrierung in der 1. Stufe nach ~1 h und in der 2. nach 20-30 min abgeschlossen. Zum Vergleich ist in Fig. 2 auch die Dehydrierung einer entsprechenden Ti-dotierten Probe (Beispiel 3a) dargestellt.

Tabelle 4

Zyklus	Hydrierung	Dehydrierung[°C] ^{a)}	Gew. % H ₂
		1./2. Stufe	1./1.+2. Stufe
1	—	84-86/150-152	2.7/4.2
2	100 °C/100 bar/12 h ^{b)}	84-86/150-152	2.2/3.7
3	100 °C/100 bar/12 h ^{b)}	84-86/150-152	2.0/3.5

^{a)} Dehydrierung bis zur 1. und 2. Dissoziationsstufe des dotierten NaAlH₄; die Verläufe der Dehydrierungen sind in der Fig. 2 dargestellt.

Beispiel 3a (Vergleichsbeispiel)

Im Vergleichsbeispiel wurde NaAlH₄ in der gleichen Weise wie im Beispiel 3, jedoch unter dem Einsatz von Ti(OBu)ⁿ₄ dotiert. Das Hydrier- bzw. Dehydrierverhalten der Probe des Ti-dotierten Alanats im Vergleich zur Ti-Fe-dotierten Probe ist in Fig. 1 bzw. 2 dargestellt.

Beispiel 4 (Direktsynthese des Ti-dotierten NaAlH_4 aus NaH , Al-Pulver und Ti-Nanopartikeln)

Der Versuch wurde analog Beispiel 2, jedoch ausgehend von 0.70 g (29.2 mmol) NaH , 0.79 g Al-Pulver (Aluminiumhütte Rheinfelden, Korngröße $< 60 \mu$; 93 %-ig, entsprechend der bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 entwickelten Menge Wasserstoffs; 27.2 mmol Al) und 0.069 g der Titannanopartikel $\text{Ti}^0 \cdot 0.5 \text{ THF}$ (0.58 mmol Ti) durchgeführt. Nach 3-stündigem Vermahlen wurde der schwarze Feststoff (1.50 g) 3 Hydrier-Dehydrierzyklen (Tabelle 5) unterworfen. Wie die Tabelle zeigt, wird nach der ersten Hydrierung eine Wasserstoffspeicherkapazität von 3.9 und nach der zweiten von 4.6 Gew. % erreicht.

Tabelle 5

Zyklus	Hydrierung ^{a)}	Dehydrierung	Gew. % H_2
	[°C/bar/h]	[°C] ^{b,c)}	[1. Stufe/1.+2. Stufe]
1	100/100/12	120/180	2.2/3.9
2	140/90/12	120/180	2.9/4.6
3	150/90/12	120/180	2.8/4.4

^a Die Probe in einem 200 ml Autoklaven wird bei Raumtemperatur mit 10 bzw. 9 MPascal (100 bzw. 90 bar) Wasserstoff beaufschlagt und anschließend wird der Autoklav 12 h bei der angegebenen Temperatur gehalten.

^b Bei Temperaturen von 120 und anschließend von 180 °C erfolgt bei Normaldruck die Dehydrierung bis zur 1. und 2. Dissoziationsstufe des Ti-dotierten NaAlH_4 . - ^c Dehydrierzeiten: bei 120 °C ~1 h und bei 180 °C ~2 h.

Beispiel 5 (Demonstration der Zyklenstabilität)

Eine 2 g Probe des (wie in Beispiel 2) mit 2.0 mol % kolloidalen Titans dotierten NaAlH_4 wurde einem 25 Zyklen dauernden Wasserstoffent- und -beladungstest unterzogen. Zyklentestbedingungen: Dehydrierung, 120/180 °C, Normaldruck; Hydrierung: 100 °C/100-85 bar. Nach den ersten Zyklen 2-5, mit einer Speicherkapazität von 4,8 Gew. % H_2 , blieb die Kapazität bis zum Ende des Tests bei 4.5-4.6 Gew. % H_2 konstant.

Patentansprüche

1. Wasserstoff-Speichermaterialien; die Alkalimetall-Aluminiumhydride (Alkalimetallalanate) der allgemeinen Formel 1,



$$M^1 = Na, K; M^2 = Li, K$$

$$0 \leq x \leq \sim 0.8; 1 \leq p \leq 3$$

oder Gemische von Aluminiummetall mit Alkalimetallen und/oder Alkalimetallhydriden enthalten, die mit Metallkatalysatoren dotiert sind, wobei als Metall-Katalysatoren Übergangsmetalle der Gruppen 3-11 des PSE, oder Legierungen oder Mischungen dieser Metalle, oder Verbindungen dieser Metalle eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkatalysatoren Nanopartikel von hohem Verteilungsgrad oder von großer spezifischer Oberfläche sind.

2. Wasserstoff-Speichermaterialien nach Anspruch 1, wobei als Metalle der Gruppen 3-11 Titan, Eisen, Kobalt oder Nickel eingesetzt werden.
3. Wasserstoff-Speichermaterialien nach Ansprüchen 1-2, wobei als Metallkatalysatoren Titan-, Titan-Eisen- oder Titan-Aluminium-Katalysatoren eingesetzt werden.
4. Wasserstoff-Speichermaterialien nach Ansprüchen 1-3, wobei die zur Dotierung verwendeten Katalysatoren Partikelgrößen von ~ 0.5 bis 1000 nm aufweisen.
5. Wasserstoff-Speichermaterialien nach den Ansprüchen 1-4, wobei die zur Dotierung verwendeten Katalysatoren spezifische Oberflächen von 50 bis 1000 m^2/g aufweisen.

6. Wasserstoff-Speichermaterialien nach den Ansprüchen 1 - 5, die mit Titan, Eisen oder Aluminium in elementarer Form dotiert sind.
7. Wasserstoff-Speichermaterialien nach den Ansprüchen 1 - 5, die mit Titan, Eisen oder Aluminium in Form ihrer Legierungen dotiert sind.
8. Wasserstoff-Speichermaterialien nach den Ansprüchen 1 - 5, die mit Titan, Eisen oder Aluminium in Form ihrer Verbindungen dotiert sind.
9. Wasserstoff-Speichermaterialien nach Anspruch 8, die mit Titan, Eisen oder Aluminium in Form ihrer Hydride, Carbide, Nitride, Oxide, Fluoride oder Alkoholate dotiert sind.
10. Wasserstoff-Speichermaterialien nach Anspruch 9, die mit Titannitrid (TiN) mit einer spezifischen Oberfläche von 50-200 m²/g dotiert sind.
11. Wasserstoff-Speichermaterialien nach den Ansprüchen 1 - 6, die mit Titanmetall-Nanopartikel dotiert sind.
12. Wasserstoff-Speichermaterialien nach den Ansprüchen 1 - 5 und 7, die mit Titan-Eisen-Nanopartikel dotiert sind.
13. Wasserstoff-Speichermaterialien nach den Ansprüchen 1 - 12, wobei Aluminium in überschüssigen Mengen bezogen auf die Formel 1 vorhanden ist.
14. Wasserstoff-Speichermaterialien nach den Ansprüchen 1 - 12, wobei das Molverhältnis zwischen Alkalimetall und Aluminium von 3.5:1 bis 1:1.5 beträgt.

15. Wasserstoff-Speichermaterialien nach den Ansprüchen 1 - 14, wobei die zur Dotierung verwendeten Katalysatoren in Mengen von 0.2 bis 10 mol % bezogen auf Alkalimetallalanate der Formel 1 vorhanden sind.
16. Wasserstoff-Speichermaterialien nach den Anspruch 15, wobei die zur Dotierung verwendeten Katalysatoren in Mengen von 1 bis 5 mol % bezogen auf Alkalimetallalanate der Formel 1 vorhanden sind.
17. Wasserstoff-Speichermaterialien nach den Ansprüchen 1 - 16, dadurch gekennzeichnet, dass zur Dotierung verwendete Katalysatoren alleine oder zusammen mit den zu dotierenden Alkalimetallalanaten bzw. den zu dotierenden Gemischen vermahlen worden sind.
18. Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass Wasserstoff-Speichermaterialien der Ansprüche 1-17 zur Aufnahme von Wasserstoff eingesetzt und nach nachfolgender Dehydrierung wiedergewonnen werden.
19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Hydrierung bei Drücken zwischen 5 und 150 bar und Temperaturen zwischen 20 und 200 °C erfolgt.
20. Verfahren nach Ansprüchen 18-19, wobei die Dehydrierung bei Temperaturen zwischen 20 und 250 °C erfolgt.

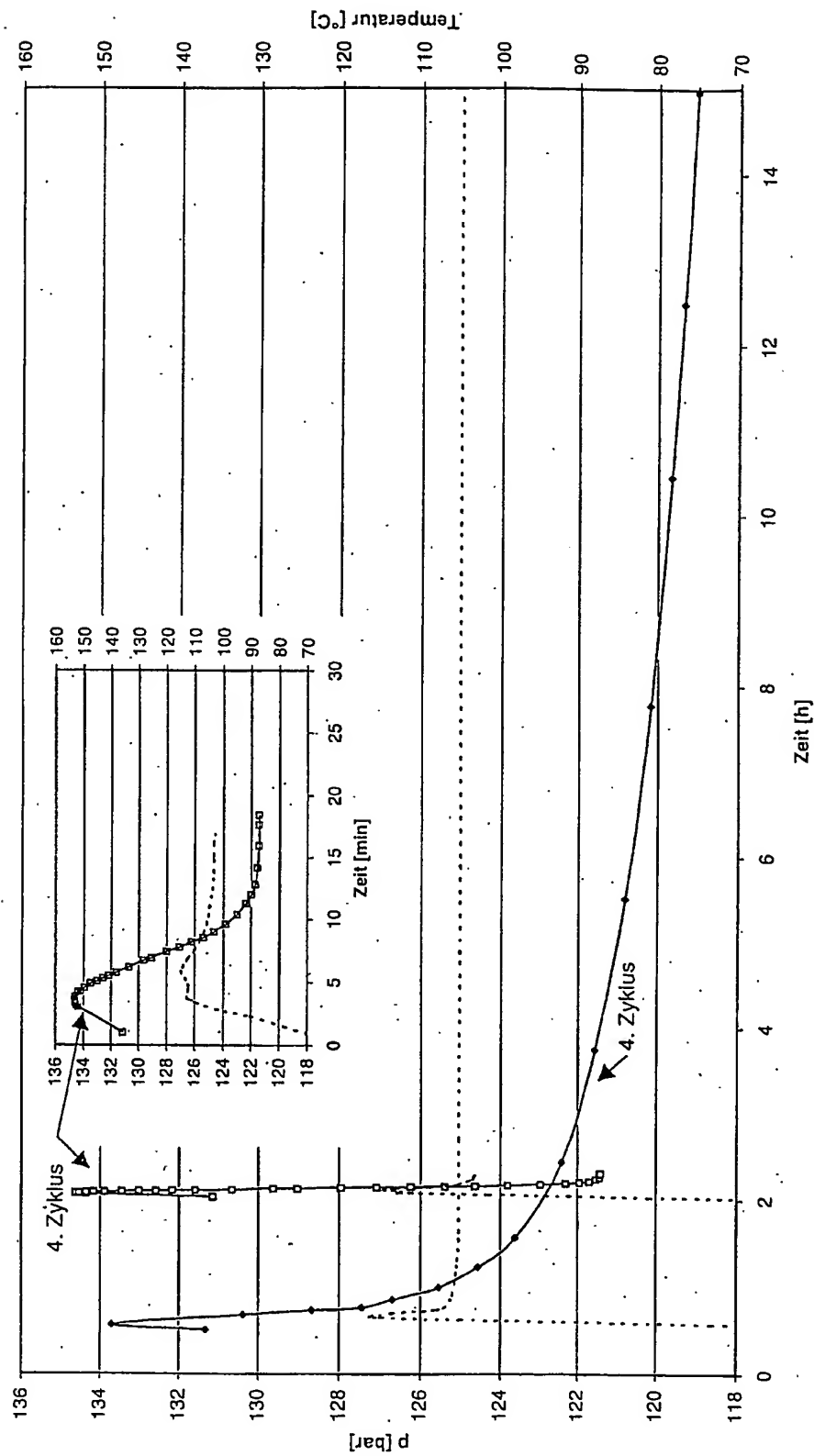


Fig. 1 Vergleich der Hydriergeschwindigkeiten von Ti-Fe- (—○—) und Ti-dotiertem (---○---) (dehydriertem) NaAlH₄ (Beispiele 3, 3a); ----, Temperatur im Innern der Probe.

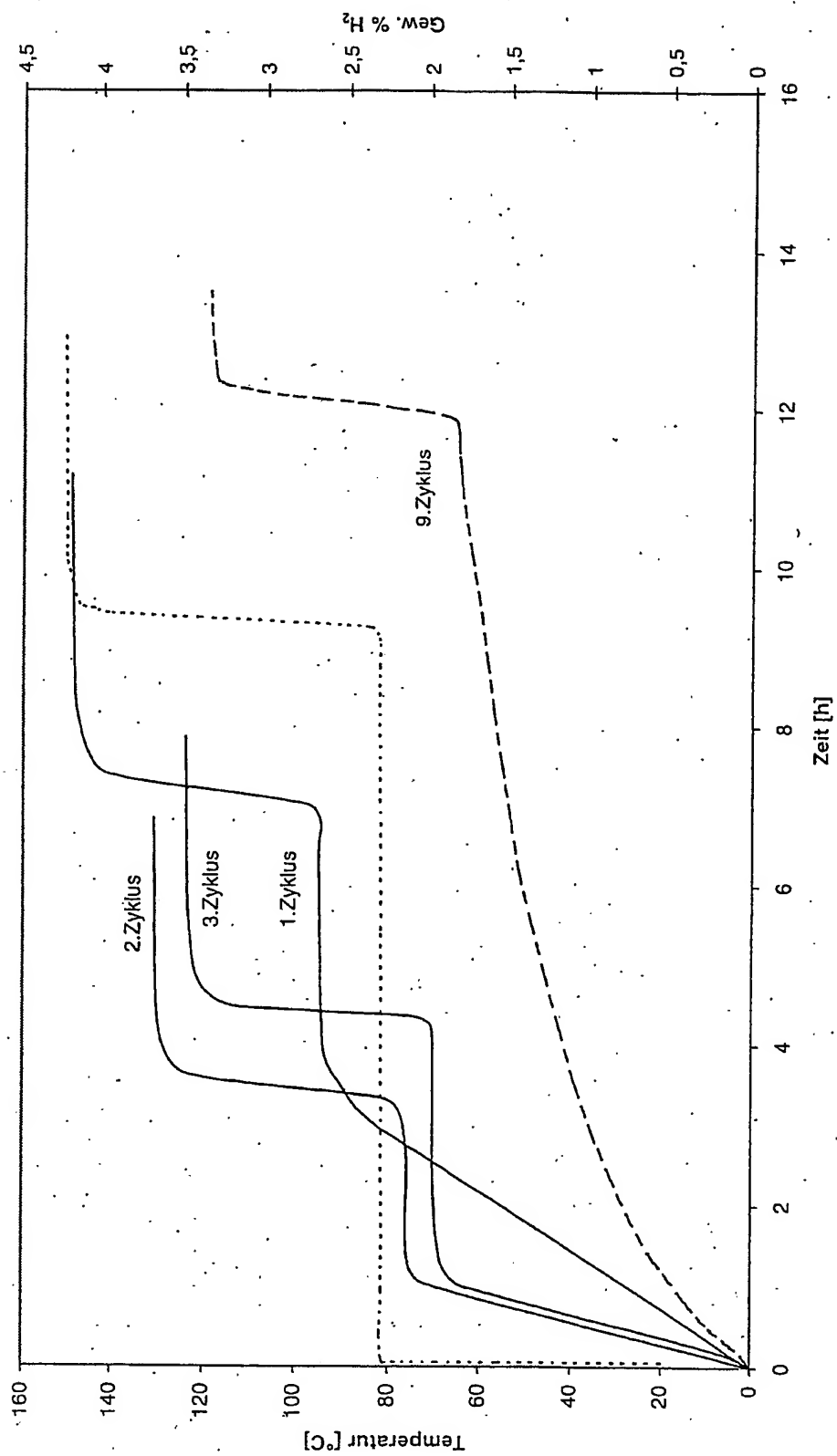


Fig. 2 Vergleich der Dehydriergeschwindigkeiten von Ti-Fe- (—) und Ti-dotiertem (---) NaAlH₄ bei 82-86 bzw. 150-152 °C (Beispiele 3, 3a); , Temperatur des Ofens

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr Application No
PCT/EP 02/14383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 68515 A (BOGDANOVIC BORISLAV ;SCHWICKARDI MANFRED (DE); STUDIENGESELLSCHAFT) 20 September 2001 (2001-09-20) claims 1-20 ---	1-20
A	US 6 106 801 A (BOGDANOVIC BORISLAV ET AL) 22 August 2000 (2000-08-22) column 2, line 9 - line 55 column 3, line 43 - line 57; claims 1-3 ---	1-20
A	US 2001/018939 A1 (STROM-OLSEN JOHN OLAF ET AL) 6 September 2001 (2001-09-06) column 3, line 16 - line 36; claims 1,3,4,14,15 --- -/--	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 2003

Date of mailing of the international search report

10.06.2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LARS EKEBERG / ELY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern

Application No

PCT/EP 02/14383

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 07930 A (UNIV HAWAII) 17 February 2000 (2000-02-17) claims 1-20 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter I Application No
PCT/EP 02/14383

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0168515	A	20-09-2001	DE 10012794 A1	20-09-2001
			WO 0168515 A1	20-09-2001
			EP 1263676 A1	11-12-2002
			US 2003053948 A1	20-03-2003

US 6106801	A	22-08-2000	DE 19526434 A1	23-01-1997
			AT 184577 T	15-10-1999
			DE 59603095 D1	21-10-1999
			DK 840707 T3	27-03-2000
			WO 9703919 A1	06-02-1997
			EP 0840707 A1	13-05-1998
			ES 2138364 T3	01-01-2000
			JP 11510133 T	07-09-1999

US 2001018939	A1	06-09-2001	WO 0020329 A1	13-04-2000
			AT 219030 T	15-06-2002
			AU 9425598 A	26-04-2000
			CA 2345956 A1	13-04-2000
			DE 69806072 D1	18-07-2002
			DE 69806072 T2	16-01-2003
			EP 1124754 A1	22-08-2001
			JP 2002526255 T	20-08-2002

WO 0007930	A	17-02-2000	AU 4997299 A	28-02-2000
			CA 2339656 A1	17-02-2000
			CN 1318033 T	17-10-2001
			EP 1100745 A1	23-05-2001
			JP 2002522209 T	23-07-2002
			WO 0007930 A1	17-02-2000
			US 2001051130 A1	13-12-2001

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14383

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestrohstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal

G. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung; soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01 68515 A (BOGDANOVIC BORISLAV ;SCHWICKARDI MANFRED (DE); STUDIENGESELLSCHAFT) 20. September 2001 (2001-09-20) Ansprüche 1-20 ---	1-20
A	US 6 106 801 A (BOGDANOVIC BORISLAV ET AL) 22. August 2000 (2000-08-22) Spalte 2, Zeile 9 - Zeile 55 Spalte 3, Zeile 43 - Zeile 57; Ansprüche 1-3 ---	1-20
A	US 2001/018939 A1 (STROM-OLSEN JOHN OLAF ET AL) 6. September 2001 (2001-09-06) Spalte 3, Zeile 16 - Zeile 36; Ansprüche 1,3,4,14,15 ---	1-20

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

• Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

***X** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. April 2003

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

10.06.2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 6818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

LARS EKEBERG / ELY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 02/14383

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 00 07930 A (UNIV HAWAII)</p> <p>17. Februar 2000 (2000-02-17)</p> <p>Ansprüche 1-20</p> <p>-----</p>	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14383

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0168515	A	20-09-2001	DE	10012794 A1	20-09-2001
			WO	0168515 A1	20-09-2001
			EP	1263676 A1	11-12-2002
			US	2003053948 A1	20-03-2003

US 6106801	A	22-08-2000	DE	19526434 A1	23-01-1997
			AT	184577 T	15-10-1999
			DE	59603095 D1	21-10-1999
			DK	840707 T3	27-03-2000
			WO	9703919 A1	06-02-1997
			EP	0840707 A1	13-05-1998
			ES	2138364 T3	01-01-2000
			JP	11510133 T	07-09-1999

US 2001018939	A1	06-09-2001	WO	0020329 A1	13-04-2000
			AT	219030 T	15-06-2002
			AU	9425598 A	26-04-2000
			CA	2345956 A1	13-04-2000
			DE	69806072 D1	18-07-2002
			DE	69806072 T2	16-01-2003
			EP	1124754 A1	22-08-2001
			JP	2002526255 T	20-08-2002

WO 0007930	A	17-02-2000	AU	4997299 A	28-02-2000
			CA	2339656 A1	17-02-2000
			CN	1318033 T	17-10-2001
			EP	1100745 A1	23-05-2001
			JP	2002522209 T	23-07-2002
			WO	0007930 A1	17-02-2000
			US	2001051130 A1	13-12-2001
